WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5: C09D 133/06, 5/04, B05D 7/26

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/22968

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/00828

A1

- (22) Internationales Anmeldedatum:
- 16. März 1994 (16.03.94)
- (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 43 10 413.4

31. März 1993 (31.03.93)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]: Allensteiner Strasse 40 A, D-45770 Marl (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Strasse 97 D, D-48163 Münster (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(54) Title: NON-AQUEOUS THIXOTROPED PAINT AND METHOD OF PRODUCING MULTILAYER COATINGS WITH THIS PAINT

HERSTELLUNG (54) Bezeichnung: NICHTWÄSSRIGER THIXOTROPIERTER LACK UND VERFAHREN ZUR MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

(57) Abstract

The invention concerns non-aqueous paints containing a polyacrylate resin and a urea-group-containing thixotroping agent. The paints are characterized in that the polyacrylate resin can be prepared by polymerizing (a) 16 to 51 % by wt. of a hydroxy-group-containing ester of acrylic or methacrylic acid or a mixture of these monomers, (b) 32 to 84 % by wt. of an aliphatic or cycloaliphatic ester of acrylic or methacrylic acid, but different from (a), with at least 4 C-atoms in the alcohol group, or a mixture of such monomers, (c) 0 to 2 % by wt. of an ethylenically unsaturated carboxylic acid or a mixture of ethylenically unsaturated carboxylic acids and (d) 0 to 30 % by wt. of an ethylenically unsaturated monomer different from (a), (b), or (c) or a mixture of such monomers. The polyacrylate resin produced has an acid number between 0 and 15, a hydroxy number between 80 and 140 and a mean molecular weight between 1,500 and 10,000, the sum of the proportions of components (a), (b), (c) and (d) always giving 100 % by wt.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft nichtwäßrige Lacke, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein barnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel. Die Lacke sind dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem (a) 16 bis 51 Gew. % eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (c) 0 bis 2 Gew. einer ethylenisch ungesänigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

EP 069 2006

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MIR	Mauretanien
ΑÜ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Uagura	NZ	Neusceland
BJ	Beniz	Œ	Irland	PL	Polen
BR	Brazilieo	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JР	Japan	RO	Ruminico
CA	Kanada	KE	Kcoya	RU	Russische Föderstion
CF	Zentrale Afrikanische Republik	* KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	st	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakci
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
cs	Tschechoslowakei	LU	Loxenburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	ÜA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mall .	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

WO 94/22968 PCT/EP94/00828

NICHTWÄSSRIGER THIXOTROPIERTER LACK UND VERFAHREN

5

ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

Die Erfindung betrifft einen nichtwäßrigen Lack, der ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges

Thixotropierungsmittel enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche.

Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Deck-15 lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 20 (2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird
- (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
 - (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,

sind bekannt.

30

Nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, sind bekannt und werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-192 304, der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 23 59 923 und DE 18 05 693 sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 beschrieben. Mit dem Einsatz von Thixotropierungsmitteln in nichtwäßrigen Lacken soll unter anderem die Applikation von relativ dicken Lackschichten ermöglicht 10 werden, ohne daß es zu störenden "Läuferbildungen" kommt. Nachteiligerweise liefern nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, insbesondere bei 15 hohen Feststoffgehalten, Lackoberflächen, die hinsichtlich ihres optischen Erscheinungsbildes, insbesondere hinsichtlich Verlauf und Glanz unbefriedigend sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, nicht20 wäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten,
bereitzustellen, welche Lackfilme mit gegenüber dem
Stand der Technik verbesserten Oberflächeneigenschaften
liefern.

25

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise dadurch gelöst, daß in den nichtwäßrigen Lacken ein Polyacrylatharz eingesetzt wird, das herstellbar ist, indem

- 30 (a) 16 bis 51, vorzugsweise 16 bis 28 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
- 35 (b) 32 bis 84, vorzugsweise 32 bis 63 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphati-

schen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein s Gemisches aus solchen Monomeren,

(c) 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

3

- (d) 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% eines von
 (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
- zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis
 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis
 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren
 Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise
 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe
 der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und
 20 (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomerengemisch sowie ein oder meh-

rere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

10

15

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid,
Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid,
tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5trimethylhexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur,
Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren,
eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern,
wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol
als Eichsubstanz) aufweisen.

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (c) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) steuerbar.

10

15

Als Komponente (a) kann im Prinzip jeder hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat; Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylmethacrylat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. E-Caprolacton und Hydroxyalkylestern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.

Die Zusammensetzung der Komponente (a) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

20

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

25

T_G = Glasübergangstemperatur des Polymeren x = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten

30 Monomere,

W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

35 näherungsweise berechnet werden.

10

15

Als Komponente (b) kann im Prinzip jeder von (a) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat sowie cycloaliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponenté (b) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

Als Komonente (c) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethyle-20 nisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (c) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jedes von (a), (b)

und (c) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer
oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt
werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente
(d) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α-Alkylstyrol

und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile
der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und
Vinylester. Als Komponente (d) werden vorzugsweise
vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere

Styrol eingesetzt.

10

15

20

25

30

35

Die Zusammensetzung der Komponente (d) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken enthaltenen harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel sind bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 18 05 693 und DE 23 59 923
sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 ausführlich beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung oder
einer Mischung aus isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder
Wasser.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzten harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel werden vorzugsweise durch Umsetzung von Monoaminen oder Mischungen aus Monoaminen mit Polyisocyanaten oder Mischungen aus Polyisocyanaten hergestellt, wobei die Monoamine und die Polyisocyanate in solchen Mengen miteinander umgesetzt werden, daß das Äquivalentverhältnis zwischen Aminogruppen und Isocyanatgruppen zwischen 1,2 und 0,4, vorzugsweise zwischen 1,0 und 0,8 liegt. Als Monoamine werden vorzugsweise primäre Monoamine, besonders bevorzugt araliphatische oder aliphatische primäre Monoamine, ganz besonders bevorzugt aliphatische primäre Monoamine mit mindestens 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Monoamine werden genannt: Benzylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, iso-NonWO 94/22968 PCT/EP94/00828

5

10

15

20

anylamin, iso-Tridecylamin, n-Decylamin und Stearylamin.

Als Polyisocyanate können im Prinzip alle mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül enthaltende organischen Verbindungen eingesetzt werden. Es können auch isocyanatgruppenhaltige Reaktionsprodukte aus beispielsweise Polyolen und Polyaminen und Polyisocyanaten eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diisocyanate, ganz besonders bevorzugt aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat eingesetzt. Als Beispiel für einsetzbare Polyisocyanate werden genannt: Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, w, w - Dipropyl-ather-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-(2,4-W-diisocyanato-methyl)-benzol, 1,5-Dimethyl-(2,4-W-diisocyanato-ethyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl-(2,4-W-diisocyanato-methyl)-benzol, 1,3,5-Triethyl-(2,4-W-diisocyanato-methyl)-benzol, das Trimere des Hexamethylen-1,6-diisocyanats, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel wird vorzugsweise in Gegenwart des erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharzes hergestellt. Dabei wird üblicherweise so vorgegangen, daß die Aminkomponente zu einer Lösung des Acrylatharzes in einem organischen Lösemittel bzw. in einem Gemisch aus organischen Lösemitteln gegeben wird und dann das Polyisocyanat möglichst schnell und unter sehr starkem Rühren zugegeben wird. Die so erhaltene Mischung aus harnstoffgruppenhaltigem Thixotriopierungsmittel und Polyacrylatharz

35 kann dann in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke enthalten 30 bis zu 70, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% organische Lösemittel, wie z.B.: aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone sowie Glykolether und Glykoletherester.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke können neben den organischen Lösemitteln, dem Polyacrylatharz und dem harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel noch Vernetzungsmittel, weitere mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharz verträgliche Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe, Lichtschutzmittel und weitere für Lacke typische Zusätze enthalten.

Es ist bevorzugt, daß die nichtwäßrigen Lacke 25 bis 100, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-t, bezogen auf den Feststoffgehalt an Polyacrylatharz, eines Vernetzungsmittels bzw. einer Mischung aus Vernetzungsmitteln ent-20 halten. Als Beispiele für einsetzbare Vernetzungsmittel werden Aminoplastharze, insbesondere veretherte Melamin-Formaldehydkondensate sowie blockierte und unblockierte Polyisocyanate sowie Mischungen aus diesen Vernetzungsmitteln genannt. Das Vernetzungsmittel wird 25 in einer solchen Menge zugegeben, daß das Äquivalentverhältnis zwischen den reaktiven Gruppen des Bindemittels und den reaktiven Gruppen des Vernetzungsmittels zwischen 1,5 zu 0,5 und 0,5 zu 1,5, vorzugsweise zwischen 1,2 zu 0,8 und 0,8 zu 1,2 liegt. 30

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke enthalten das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 30,0, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den

Gesamtfeststoffgehalt der erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke können mit

Hilfe üblicher Applikationsmethoden, insbesondere durch
Spritzen auf jedes beliebige Substrat, insbesondere auf
Metalle, Holz, Kunststoff usw. appliziert werden.

Mit den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken lassen
sich Lackoberflächen mit so herausragenden Oberflächeneigenschaften herstellen, daß sie auch zur Lackierung
von Automobilkarosserien, insbesondere als transparente
Lacke bei der Herstellung von zweischichtigen Decklackierungen des base coat/clear coat-Typs eingesetzt
werden können. Zweischichtige Decklackierungen des Base
coat/clear coat-Typs werden hergestellt, indem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- (2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird
- 25 (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen ein-30 gebrannt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Angaben, in Teilen oder Prozenten, sind, sofern nichts anderes angegeben, als Gewichtsangaben zu verstehen.

20

15

20

25

30

35

B ispiel 1: Herstellung einer P lyacrylatharzl sung

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 878 Teile eines handelsüblichen aromatischen Lösemittels mit einem Siedebereich von 158°C bis 172°C vorgelegt und auf 140°C aufgeheizt. Dann wird eine Mischung α aus 87 Teilen des aromatischen Lösemittelgemisches und 87 Teilen t-Butylperoctoat in einer solchen Geschwindigkeit unter Rühren zugegeben, daß die Zugabe der Mischung α nach 4,75 h abgeschlossen ist. 15 min nach Beginn der Zugabe der Mischung α wird eine Mischung B bestehend aus 630 Teilen t-Butylacrylat, 217 Teilen n-Butylmethacrylat, 72 Teilen i-Butylmethacrylat, 116 Teilen Styrol, 326 Teilen Hydroxypropylmethacrylat und 87 Teilen Butandiol-1,4-monoacrylat in einer solchen Geschwindigkeit zu der Reaktionsmischung gegeben, daß die Zugabe der Mischung ß nach 4 h abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der Mischung a wird das Reaktionsgemisch noch 2 h auf 140°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Acrylatharzlösung weist einen Feststoffgehalt von 62,3% (1 h, 130°C; Umluftofen), eine Viskosität von 7,2 dPas (ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter, 23°C), eine Säurezahl von 4,9 und eine Hydroxylzahl von 111, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, auf.

Beispiel 2: Herstellung einer Thixotropierungsmittel enthaltenden Polyacrylatharzlösung

In den 2,5 l-Rührbehälter eines Dissolvers mit einer Dissolverscheibe des Durchmessers von 90 mm werden 1850 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlösung, 130 g n-Butylacetat und 61 g n-Hexylamin in der angegebenen Reihenfolge eingewogen. In ein Vorlagegefäß

werden 130 g n-Butylacetat und 50 g Hexamethylendiisocyanat eingewogen und vorgemischt. Es wird bei 1400 U/min. dissolvert und der Inhalt der Vorlage innerhalb von 10 min. gleichmäßig in den Rührbehälter dosiert.

Danach wird weitere 20 min. bei 1400 U/min. dissolvert. Es entsteht eine thixotrope Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 50 % davon 5 % Harnstoffteilchen.

10 Beispiel 3: Herstellung eines transparenten Decklackes

In ein 2 1-Rührgefäß werden in der angegebenen Reihenfolge eingewogen und durch Rühren vermischt:

523,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlösung, 360,0 g der in Beispiel 2 beschriebenen thixotropen Dispersion, 342,0 g eines handelsüblichen, butanolveretherten, iminogruppenhaltigen Melaminformaldehydharzes, 80 %-ig gelöst in n-Butanol, 18,0 g eines handelsüblichen UV-Absorbers auf Basis eines Benztriazolderivates, gelöst in 45 g Xylol, 15,0 g eines handelsüblichen Radikalfängers auf Basis eines sterisch gehinderten Piperidinderivates, gelöst in 30 g Xylol, 15,0 g einer 1 %-igen Lösung eines handelsüblichen modifizierten Polysiloxans als Verlaufsmittel, 60,0 g n-Butanol und 91,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen aromatischen

Der so hergestellte transparente Decklack hat einen nichtflüchtigen Anteil von 52,0 % und eine Viskosität von 43 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C.

Lösemittels.

Beispiel 4: Herstellung ein r zweischichtigen D cklackierung des basecoat/clearcoat Typs

- 5 Auf handelsübliche mit Zinkphosphat passivierte Karosseriebleche, - z.T. mit einer Lochreihe (Löcher mit 1 cm Durchmesser) - beschichtet mit 23 µm einer handelsüblichen kationischen Elektrotauchlackierung und 35 µm eines handelsüblichen grauen Einbrennfüllers 10 werden mit einer pneumatischen Hochleistungsspritzpistole in zwei Aufträgen 14 µm (gemessen als Trockenfilm) eines handelsüblichen wäßrigen silberfarbenen Metallicbasislacks aufgebracht. Die Bleche werden 5 min. in einem Umluftofen bei 80°C vorgetrocknet und auf 15 40°C abgekühlt. Dann wird der in Beispiel 3 beschriebene transparente Decklack, der mit einer Mischung aus 60 % Xylol und 40 % n-Butylacetat auf eine Viskosität von 28 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C, eingestellt wurde, mit der genannten Spritzpisto-20 le in zwei Spritzgängen so appliziert, daß Trockenfilmschichtdicken von 20 bis 65 µm entstehen. Zusätzlich werden Bleche mit einer Trockenfilmschichtdicke des transparenten Decklackes von 42 µm hergestellt.
- Die Bleche werden 8 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Dann wird ein Teil der Bleche in vertikaler Stellung (75°) und die übrigen Bleche liegend in einem Umluftofen für 20 Minuten bei 140°C eingebrannt. Nach Abkühlung werden die Lackierungen beurteilt.
 - Die vertikal getrockneten Lochbleche zeigen bis zu Schichtdicken von 57 μm an den Löchern keine Läufer die länger als 0,5 cm sind.
- 35 Der metallische Effekt, gemessen durch Reflektionsmessung von Licht mit einem Goniophotometer in Aufsicht

und Schrägsicht, unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 4 %.

Der Glanz der Lackierungen, gemessen im Winkel von 20°, ist bei allen Tafeln und Schichtdicken größer als 89 %.

Der Verlauf der transparenten Decklackschichten über der Metallic-Basislack-Schicht, gemessen als DOI (Abbildungsschärfe, Gerät nach NISSAN) unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 8 %.

25

30

Patentansprüche

- Nichtwäßriger Lack, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem
- (a) 16 bis 51 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen

 10 Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder
 eines Gemisches aus solchen Monomeren
 - (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (c) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten

 Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
 - (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
 - zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.
- Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente

- (a) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird.
- Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (b) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.
- Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis
 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung
 der Komponente (d) so ausgewählt wird, daß bei
 alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein
 Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis
 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.
- 5. Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem 16 bis 28 Gew.-% der Komponente (a), 32 bis 63 Gew.-% der Komponente (b), 0 bis 1 Gew.-% der Komponente (c) und 0 bis 20 Gew.-% der Komponente (d) zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden.

dungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Wasser herstellbar ist.

- 7. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.
- 8. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 7, dadurch gekenn20 zeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines aliphatischen
 primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.
- 9. Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem
- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substrat-20 oberfläche aufgebracht wird
 - (2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird
 - (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- 30 (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,

dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (3) ein nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als transparenter Decklack eingebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna' 1 Application No PCT/EP 94/00828

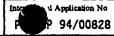
A. CLASS IPC 5	IFICATION OF SUBJECT MATTER C09D133/06 C09D5/04 B05D7/	26		
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national cl	assification and IPC		
B. FIELDS	S SEARCHED			
Minimum of IPC 5	documentation searched (classification system followed by classification s	ication symbols)		
Documents	tion searched other than minimum documentation to the extent t	hat such documents are included in the fields a	esrched	
Electronic	data base comulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	ne relevant passages	Relevant to claim No.	
X	US,A,4 965 317 (KANIA ET AL) 23 October 1990 see claim 1; example 4		1	
A	EP,A,O 261 863 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 30 March 1988 see examples 1-3,5-8		1	
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed i	n annex.	
"A" docum consider filing "L" docum which citatic "O" docum other "P" docum later t	nent which may throw doubts on priority claim(s) or a scied to establish the publication dats of another point of their point of the special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means the published prior to the international filing date but than the priority date claimed - actual completion of the international search	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict wil cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an involve an inventive step when the document is combined with one or me ments, such combination being obviou in the art. "&" document member of the same patent Date of mailing of the international second	th the application but cory underlying the claimed invention be considered to current is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docurst to a person skilled family	
	August 1994			
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Schueler, D		

Form PCT/ISA/216 (second sheet) (July 1992)

.ı **2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rmation on patent family members



Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4965317	23-10-90	NONE		
EP-A-0261863	30-03-88	JP-A- JP-B- DE-A- US-A-	1163279 6037602 3781856 4839406	27-06-89 18-05-94 29-10-92 13-06-89
		~~~~	~	

Form PCT/ISA/210 (patent family sanex) (July 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nterna ier Aktenzeichen PCT/EP 94/00828

		PCI/EP S	14700828
A. KLASS IPK 5	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO9D133/06 CO9D5/04 B05D7/2	6	
Nach der In	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen i	Klassifikation und der IPK	•
	RCHIERTE GEBIETE		<del></del>
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym	bole)	
IPK 5	C09D B05D		
Recherchier	te aber nicht zum Mindersprüßsolf gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierten Geb	ete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	Name der Datenbank und evil. verwende	te Suchberriffe)
			•
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 965 317 (KANIA ET AL) 23. 1990	Oktober	1
	siehe Anspruch 1; Beispiel 4		
A	EP,A,O 261 863 (NIPPON OIL & FAT 30. März 1988 siehe Beispiele 1-3,5-8	S CO LTD)	1
	•		
		•	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
'A' Veröffe aber ni	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : intlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffendichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffendi Anmeldung nicht kollidiert, sondem Erfindung zugrundeliegenden Prinzig	cht worden ist und mit der nur zum Verständnis des der
Anmei "L" Veröffe	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist nutichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- m zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	Theone angegeben ist "X" Veröffentlichung von bezonderer Bed kann allein aufgrund dieser Veröffen	eutung; die beanspruchte Erfindung dichung nicht als neu oder auf
andere	n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	KARR DICKT ALL AVI STILDGETICKES I AU	eutung; die beanspruchte Erfindung
'O' Veroffe eine Be 'P' Veroffe	ndichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Austellung oder andere Mafinahmen bezieht nütichung, die vor dem internationalen Anmeldedaum, aber nach	werden, wenn die Veröffentlichung n Veröffentlichungen dieser Kategone diese Vertindung für einen Fachman '&' Veröffentlichung, die Mitglied derzell	in Verbindung gebracht wird und in in naheliegend ist
	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	
3	. August 1994	- 3. 08. 94	
Name und F	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HY Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Schueler, D	
	,,	,	

Formblett PCT/ISA/210 (Biett 2) (Juli 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic

die zur seiben Patentfamilie gehören

International des Aktenzeichen
P 94/00828

		J F P	94/00828		
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(e Putentfar	r) der milie	Datum der Veröffentlichung	
US-A-4965317	23-10-90	KEINE			
· EP-A-0261863	30-03-88	JP-A- JP-B- DE-A- US-A-	1163279 6037602 3781856 4839406	27-06-89 18-05-94 29-10-92 13-06-89	
				1	
	· •				
·					٠
				·	
	•		·		
·	·				
				,	
·					